

بررسی نظری جذب گاز کربن مونوکسید بر روی نانولوله بورنیتريد

بهروز ادیب^{1*}، سید مجید هاشمیان زاده² و امینه السادات آقا محمد آبادی¹

1- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

2- دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

دریافت: اسفند 1389 : پذیرش: فروردین 1390

چکیده: در این کار جذب سه مولکول گاز کربن مونوکسید بر روی پایدارترین نانولوله نقص دار (استون - والز) بور نیتريد $B_{64}N_{64}H_{16}$ فرم زیگزاگ (80) با روش های محاسبه ایی نظریه تابع چگال بررسی شد. برای بهینه کردن جداگانه ی هریک از ساختارهای اولیه نانو لوله بور نیتريد و CO و همچنین جهت بررسی جذب گاز CO، روش و مجموعه پایه $B_3LYP/6-31G$ به کار رفته است. هفت مکان جذبی برای بررسی بر هم کنش گاز با ساختار نانو در نظر گرفته شد و مولکول CO از سمت کربن در جهتی که به مکان های جذبی فوق منتهی می شود، به نانولوله بور نیتريد نزدیک شد. با مقایسه انرژی های اتصال که با در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار محاسبه شده اند، مشاهده شد که پایدارترین حالت فرورده در شرایطی به دست می آید که نخستین و دومین مولکول CO ی نقص دار شده که در این کار به ترتیب B_1 - B_3 نامیده شده اند به نانولوله بور نیتريد نزدیک شوند و فاصله ی مشاهده شده مولکول CO تا مکان های جذبی بررسی شده نشان می دهد که جذب از نوع فیزیکی است. نتیجه ها محاسبات همچنین نشان می دهد که جذب سومین مولکول CO امکان پذیر نیست.

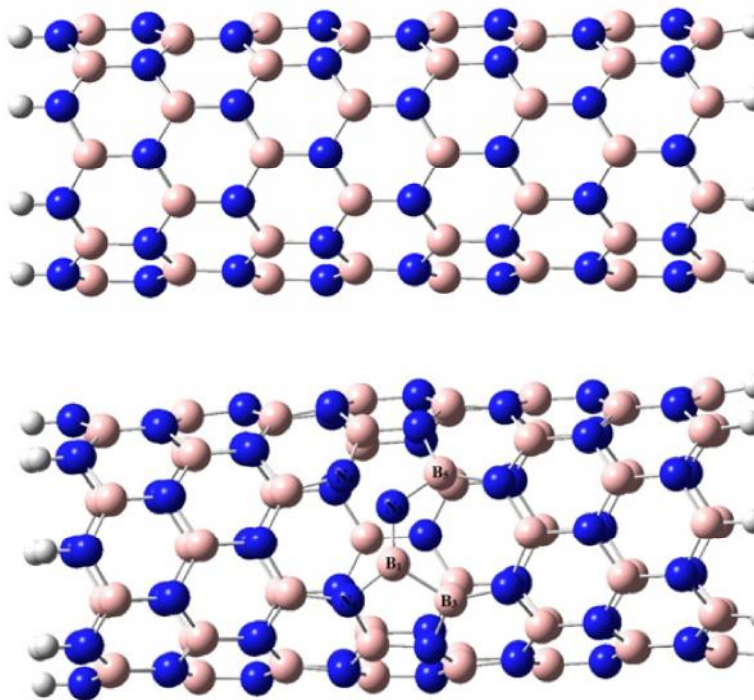
واژه های کلیدی: CO؛ نانولوله بور نیتريد؛ نظریه تابع چگال.

نانوساختار بور نیتريد با نانوساختار کربنی و به دلیل قابلیت بالاتر جذب گاز در ترکیبات بور نیتريد، این ترکیبات بیشتر مورد بررسی [9-13]. از آن جا که CO یک گاز آلاینده، سمی و خطرناک است مطالعه ی جذب این گاز بر روی نانو ساختارهای بور نیتريد با هدف حذف آن از محیط زیست از اهمیت ویژه ای برخوردار است که از آن جمله می توان به مطالعه ی جذب گاز

در سال های اخیر پژوهش های وسیعی در زمینه فناوری نانو و کاربرد های آن انجام شده است، به ویژه در جهت ذخیره سازی گازها توجه زیادی به نانو ساختارها شده است. در ابتدا نانو ساختار هایی چون نانو لوله های کربنی، فلورن های کربنی و... مورد [8-1] اما بعد به دلیل مشابهت ایزوالکترونی

می شود که پایدارترین آن ها نقص استون - والزاست که در اثر 90 درجه ی پیوند B-N در شبکه ی هگزاگونالی ایجاد می شود لذا در این کار بر آن شدیم که جذب سه مولکول CO را بر روی پایدارترین نانولوله نقص دار (استون - والز) بور نیتريد بررسی کنیم. در بین ایزومرهای نانولوله BXNXHX فرم زیگراگ و صندلی اشاره کرد که در این کار فرم زیگراگ که از سایر ایزومرها پایدارتر است مورد بررسی قرار گرفته است [18-21]. در این کار جذب مولکول CO از سمت کربن مطالعه شده است زیرا محاسبات قبلی نشان داده است که انرژی آزاد شده در جذب از سمت کربن نسبت به اکسیژن بیشتر است [13 22 15]. در شکل 1

مونوکسید کربن در نانو قفس بور نیتريد که به وسیله ی همین [22]، جذب دو مولکول CO بر روی بور نیتريد گرافیتی [14] و جذبی یک مولکول گاز کربن مونوکسید بر روی نانولوله نقص دار بور نیتريد [15] اشاره کرد. در این کار نانولوله ی بور نیتريد با توجه به ویژگی ها مکانیکی ویژه و بی نظیر از قبیل هدایت گرمایی بالا و مقاومت بسیار زیاد در مقابل اکسایش در دماهای بالا و نیز امکان فلزی یا غیر فلزی بودن با توجه به قطر و کایرالیته آن، مطالعه شد [16 17]. علمی نشان داده که بررسی جذب دو مولکول یا بیشتر کربن مونوکسید بر روی نانولوله نقص دار بور نیتريد تاکنون گزارش نشده است. به طور کلی 3 نوع نقص در نانولوله بور نیتريد مشاهده



شکل 1 $B_{64}N_{64}H_{16}$ (-) () اتم های بزرگ و روشن بور، اتم های تیره نیتروژن و اتم های کوچک و روشن هیدروژن هستند

روش محاسبه ها

محاسبه ها با نرم افزار گوسین 2003

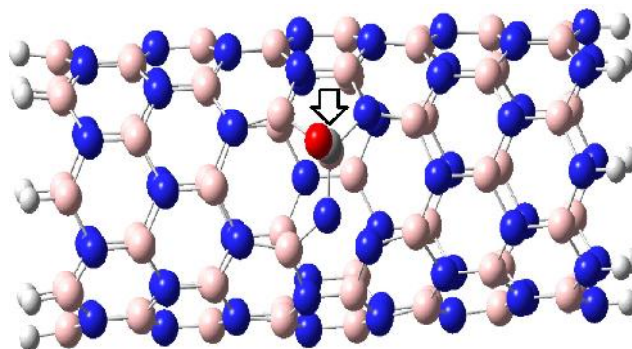
(DFT) در نظر گرفته شد. زیرا این روش در مقایسه با روش های دیگر با درستی و دقت مشابه، دارای سرعت محاسبه ای بالاتری است. برای بهینه سازی جداگانه ی هریک از ساختارهای اولیه نانو لوله بور نیتريد و CO انرژی برهم کنش و همچنین جهت بررسی جذب گاز CO روش و مجموعه پایه 31G-6/B3LYP .
 مراحل انجام کار

شد که عبارتند از:

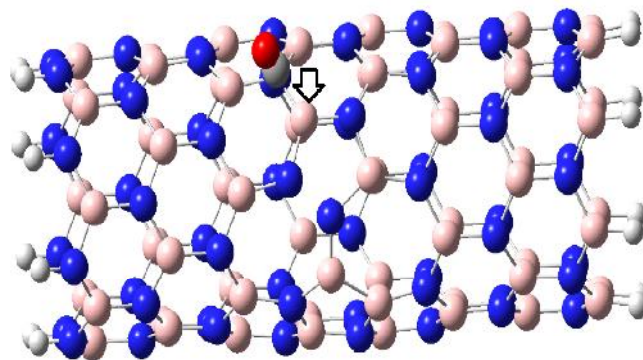
- 1- B_1
- 2- حلقه ی پنج تایی
- 3- حلقه ی هفت تایی
- 4- N_2
- 5- پیوند B_1N_2
- 6- پیوند N_2N_4
- 7- پیوند B_1B_3

البته شایان ذکر است که پس از بهینه سازی گونه ی $B_{64}N_{64}H_{16}$ در مکان های جذبی 2 و 7 مولکول CO تغییر مکان داده و تنها در مکان جذبی 1 بدون تغییر باقی ماند.

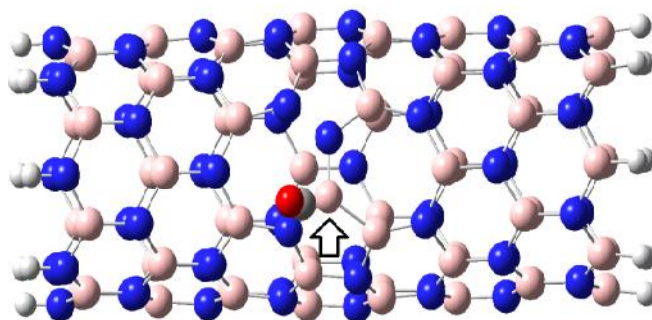
در این کار جذب سه مولکول CO به ترتیب بررسی شد. به این منظور در ابتدا اولین مولکول CO از سمت کربن به نانولوله ی بور نیتريد نزدیک شد و 7 مکان جذبی که در شکل 2 نمایش داده



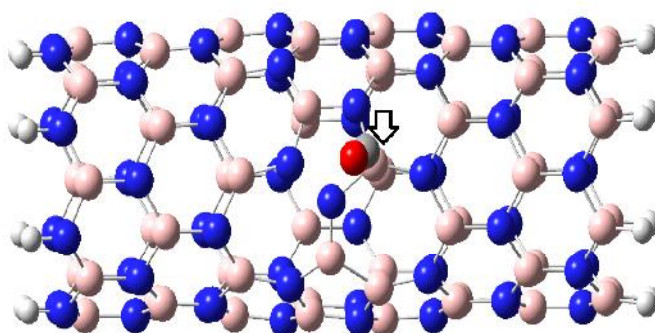
(



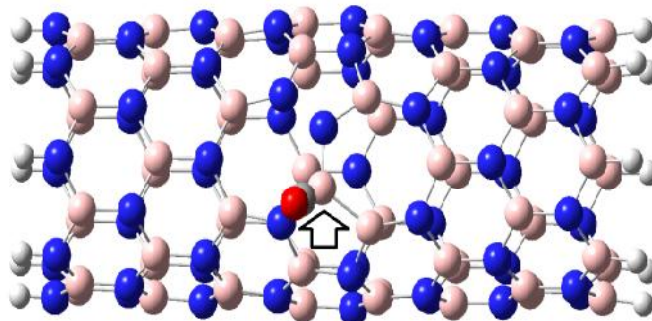
(



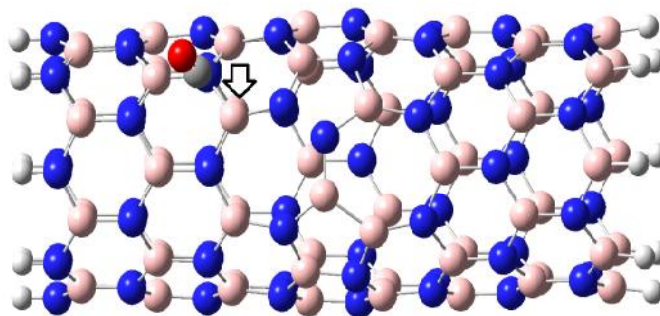
(



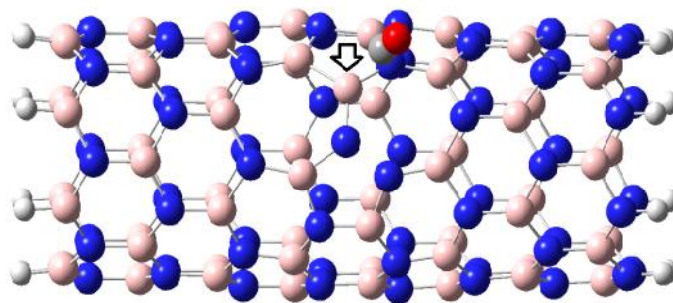
(



(



(



شکل 2 الف، ب، پ، ت، ث، ج، چ به ترتیب مربوط به جذب در مکان های جذبی 1 2 3 4 5 6 7

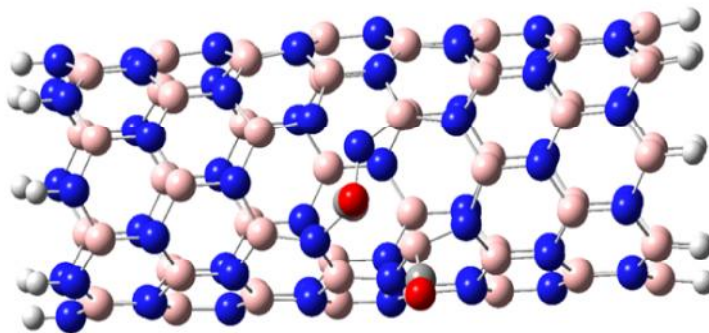
فاصله کربن در نخستین مولکول CO تا هفت مکان جذبی در نتیجه ها محاسبه ها برای افزوده شدن مولکول CO شده اند که فاصله ی مشاهده شده در مکان جذبی 1 ی جذب از نوع فیزیکی است که توافق به نسبت خوبی با مقدار [15].

1 فاصله کربن در نخستین مولکول CO
مکان جذبی در گونه ی $B_{64}N_{64}H_{16}-CO$ بهینه

نتیجه ها محاسبه ها برای افزوده شدن مولکول CO
6 B_3 مکان جذبی باقی مانده نشان داد که بهترین مکان
برای جذب مولکول CO دوم همانطور که در شکل 3
1/357 B B_3 است که فاصله کربن مولکول CO
آنگستروم محاسبه شده است و جذب مولکول CO سوم در هیچ
یک از مکان ها مشاهده نشد.

1 فاصله کربن در نخستین مولکول CO
مکان جذبی در گونه ی $B_{64}N_{64}H_{16}-CO$ بهینه
()

مکان جذبی	طول پیوند(آنگستروم)
مکان جذبی 1	1/59
مکان جذبی 2	3/10
مکان جذبی 3	3/16
مکان جذبی 4	3/14
مکان جذبی 5	3/13
مکان جذبی 6	3/13
مکان جذبی 7	3/20



شکل 3 جذب مولکول گاز دوم

1

مواد اولیه را از انرژی فراورده کم کردیم:

شده اند. با مقایسه مقدارهای انرژی اتصال در مکان های جذبی متفاوت، مشاهده می شود که مقدارهای بالا بدون در نظر گرفتن

1

$$E(B_{64}N_{64}H_{16}) - E(CO) E(B_{64}N_{64}H_{16}-CO) = E$$

پس از آنکه مولکول CO به نانو لوله نزدیک شد و بهینه سازی فراورده صورت گرفت، مولکول CO را حذف کرده و سپس انرژی $B_{64}N_{64}H_{16}$ محاسبه شد، به عبارت دیگر انرژی اتصال با در CO

منفی تر به دست آمده اند که مقدار منفی حاکی از وقوع جذب در دامنه ی جذب فیزیکی است [23] همانطور که فاصله های جذب شده هم بیانگر این امر هستند جذب فیزیکی تنها در B_3 B_1 مشاهده می شود. این امر نشان می دهد که انجام محاسبه ها بدون در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار خطای به نسبت زیادی ایجاد می کند زیرا مقدار مثبت برای انرژی اتصال نشان دهنده ی عدم جذب است. همچنین مشاهده می شود که هنگامی که مولکول به ساختار نانولوله نزدیک می شود، در مکان جذبی 1 یعنی B_1 بیشترین انرژی جذب آزاد می شود و جذب دومین مولکول بر روی اتم B_3 نشان می دهد که جذب بر روی اتم بور بهتر صورت می گیرد که این امر را می توان به کمبود الکترونی بیشتر بور نسبت به نیتروژن نسبت داد. می توان این نتیجه را هم گرفت که همانطور که در جدول 3 شده برای جذب دومین مولکول نسبت به نخستین مولکول CO $B_{64}N_{64}H_{16}$ مثبت تر است و بنابراین جذب دومین مولکول CO از پایداری کمتری برخوردار است.

مجاورت آن محاسبه شد و نتیجه های به دست آمده با در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار از دقت بیشتری برخوردار است. بدیهی است مقدارهای انرژی به دست آمده برای نانو لوله با این روش در مکان های جذبی 7 گانه با یکدیگر متفاوت خواهند بود.

بحث و نتیجه گیری

مقدارهای انرژی کل و انرژی اتصال مربوط به جذب کربن مونوکسید در جدول های 2 3 در هفت مکان جذبی که در ابتدای این بخش ذکر شده است، به ترتیب بدون در نظر گرفتن و با در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار، جهت مقایسه با یکدیگر آورده

2 مقدارهای انرژی بر حسب هارتری و الکترون ولت و مقدار انرژی اتصال بدون در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار

انرژی اتصال (الکترون ولت)	انرژی (الکترون ولت)	واکنشگر یا فراورده
-	-139053/8524	$B_{64}N_{64}H_{16}$
-	-3081/9405	CO
4/660420	-142131/1325	مکان جذبی 1
4/653293	-142131/1396	مکان جذبی 2
4/686004	-142131/1069	مکان جذبی 3
4/668390	-142131/1245	مکان جذبی 4
4/687329	-142131/1058	مکان جذبی 5
4/659620	-142131/1333	مکان جذبی 6
4/685879	-142131/1071	مکان جذبی 7
41/754858	-145175/9787	CO مکان جذبی برای دومین مولکول

3 مقادیر انرژی بر حسب هارتری و الکترون ولت و مقدار انرژی اتصال با در نظر گرفتن اثر انحراف ساختار

ماده اولیه یا فرآورده	()	انرژی (الکترون ولت)	انرژی اتصال (الکترون ولت)
مکان جذبی 1 $B_{64}N_{64}H_{16}$	-5109/931833	-139048/3991	-
مکان جذبی 2 $B_{64}N_{64}H_{16}$	-5109/955447	-139049/0417	-
مکان جذبی 3 $B_{64}N_{64}H_{16}$	-5109/948687	-139049/8577	-
مکان جذبی 4 $B_{64}N_{64}H_{16}$	-5109/974453	-139049/5588	-
مکان جذبی 5 $B_{64}N_{64}H_{16}$	-5109/964436	-139049/2862	-
مکان جذبی 6 $B_{64}N_{64}H_{16}$	-5109/980380	-139049/7201	-
مکان جذبی 7 $B_{64}N_{64}H_{16}$	-5109/965249	-139049/3084	-
مکان جذبی برای دومین مولکول $COB_{64}N_{64}H_{16}$	-5108/592573	-139011/9559	-
CO	-113/259170	-3081/9406	-
مکان جذبی 1	-5223/220140	-142131/1325	-0/792842
مکان جذبی 2	-5223/220401	-142131/1396	0/217979
مکان جذبی 3	-5223/219199	-142131/1069	0/250679
مکان جذبی 4	-5223/219847	-142131/1245	0/374879
مکان جذبی 5	-5223/219151	-142131/1058	0/120979
مکان جذبی 6	-5223/220169	-142131/1333	0/527379
مکان جذبی 7	-5223/219204	-142131/1071	0/141879
مکان جذبی برای دومین مولکول CO	-5335/116163	-145175/98	-0/142942

[1] A. Lan, A. Mukasyan, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 16011
 [2] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Da, Science 287 (2000) 622
 [3] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, A.M. Rao, Appl. Phys. Lett 80 (2002) 4632
 [4] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Science 287 (2000) 1801
 [5] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, Science 286 (1999) 1127
 [6] R. Ma, Y. Bando, H. Zhu, T. Sato, C. Xu, D. Wu, J. Am. Chem. Soc 124 (2002) 7672
 [7] C. Zandonella, Nature 410 (2001) 734

[8] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Nature 386 (1997) 377
 [9] C. Tang, Y. Bando, X. Ding, S. Qi, D. Golberg, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 14550
 [10] Takeo Oku, Masaki Kuno, Ichihito Narita Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 549
 [11] R.J. Baierle, T.M. Schmidt, A. Fazzio, Solid State Communications 142 (2007) 49
 [12] T. Oku, M. Kuno, I. Narita, J. Phys. Chem. Solids 65 (2004) 549
 [13] R.J. Baierle, P. Piquini, T.M. Schmidt, A. Fazzio, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 21184
 [14] Y.H Zhang, K.G Zhou, X.C Gou, K.F Xie, H.L

- Zhang, Y Peng Chemical Physics Letters 484 (2010) 266
- [15] W. An, X. Wu, J. L. Yang, X. C. Zeng, J. Phys. Chem C111(2007) 14105
- [16] J. Zhao, Y. Ding, Phys. Chem C 112 (2008) 5778
- [17] Jhi. S.H, Kwon. Y.K, Phys. ReV. B 69 (2004) 245407
- [18] J.F. Jia, H.S. Wu, H. Jiao, Phys. B ,381(2006) 90
- [19] X. Wu, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, J. Chem. Phys, 121(2004) 17
- [20] Golberg. D, Bando. Y, Tang. C, Zhi. C. Y. Adv. Mater 19 (2007) 2413
- [21] Y. Li, Z. Zhou, D. Golberg, Y. Bando, P. R. Schleyer, Z. Chen, J. Phys. Chem. C112 (2008) 1365
- [22] بهروز ادیب، سید مجید هاشمیان زاده، الهام قائم پناه، نگین نقشینه، نشریه پژوهشی شیمی کاربردی، سال سوم، شماره 9 88.
- [23] سینتیک شیمیایی و مکانیسم ها (دکتر کریم زارع)

Theoretical study of CO adsorption on B-N nanotube

B. Adib^{*1}, S. M. Hashemianzade², A. A. Aghamohammadabadi¹

1. Department of Chemistry, Islamic Azad University North Tehran Branch, Tehran, Iran.

2. Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Received: March 2011, Revised: March 2011, Accepted: April 2011

Abstract: The adsorptions of CO gas molecule on the most stable configuration of defective (Stone-Wals) B-N nanotube, $B_{64}N_{64}H_{16}$ with zigzag 8,0 form, were studied within density functional theory. To optimize both of preliminary B-N nanotube and CO molecule, and also investigate the CO adsorption, B₃LYP/6-31G level of theory has been used. Seven adsorption sites were proposed in order to investigate the interaction of CO gas with nano-structure, and a CO molecule approached toward the boron nitride nanotube from carbon side in a direction, which ends up to mentioned adsorption sites. Comparison of the binding energy calculated with respect to the structural deviation effect indicates that the most stable configuration for product is the one in which 1st and 2nd CO molecules approach to B-N nanotube from B atoms direction in defective nanotube which in this work is called B₁ and B₃ respectively, and according to the distance between the CO molecules and adsorption sites, we conclude that it is the physical type of adsorption. Results of calculations also show that the adsorption of the 3rd CO molecule is not feasible.

Keywords: Adsorption, CO gas, BN Nanotube, Density functional theory.

*Corresponding author Email: b_adibb@yahoo.com